

09/577,470 #5
attach



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 5 月 2 4 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年特許願第 1 4 3 2 2 2 号

出 願 人

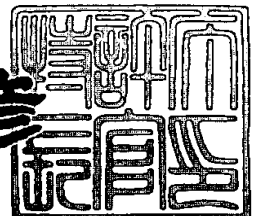
Applicant (s):

宇部興産株式会社

2 0 0 0 年 6 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 4 4 8 0 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 YT9953AB1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1978 番地の 10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

 【氏名】 浜本 俊一

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1978 番地の 10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

 【氏名】 植木 明

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1978 番地の 10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

 【氏名】 安部 浩司

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1978 番地の 10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

 【氏名】 松森 保男

【特許出願人】

 【識別番号】 000000206

 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

 【代表者】 長廣 眞臣

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012254

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に 0. 1 ～ 4 重量%の 1, 3 - プロパンスルトンおよび／または 1, 4 - ブタンスルトンと、0. 1 ～ 4 重量%のビニレンカーボネートとを含むことを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】 非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が 5 ～ 7 0 体積%であり、鎖状カーボネートの含有量が 3 0 ～ 9 5 体積%である請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 3】 環状カーボネートがエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種以上である請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 4】 鎖状カーボネートがジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびメチルイソプロピルカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種以上である請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 5】 リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極、グラファイトを含む材料からなる負極、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液、およびセパレータを備えたリチウム二次電池において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に 0. 1 ～ 4 重量%の 1, 3 - プロパンスルトンおよび／または 1, 4 - ブタンスルトンと、0. 1 ～ 4 重量%のビニレンカーボネートとを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 6】 非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が 5 ～ 7 0 体積%であり、鎖状カーボネートの含有量が 3 0 ～ 9 5 体積%である請求項 5 記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 環状カーボネートがエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種以上である請求項 5 記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 鎖状カーボネートがジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびメチルイソプロピルカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種以上である請求項 5 記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 グラファイトが天然黒鉛または人造黒鉛である請求項 5 記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】 グラファイトの格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が 0.335 ~ 0.340 (nm) である請求項 5 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、更には保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化、携帯化が進んでおり、それらの駆動電源として高エネルギー密度の電池、特に二次電池の開発が求められている。その有力な候補として、正極には、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などのリチウム含有複合酸化物が高い起電力が取り出せるため正極材料として注目され、また、負極にはコークス、黒鉛などの炭素材料がデンドライト状の電析リチウムの成長による正極との短絡、負極からのリチウムの脱落がないため、金属リチウム負極を用いたリチウム二次電池に替わる高性能且つ高い安全性を有する負極材料としてますます注目されるようになっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記炭素材料を負極に用いた場合には、電池の充放電サイクル数と共に炭素負極上において、電解液として用いられる非水溶媒が一部還元分解して、該分解物が負極上に徐々に堆積して電池容量が次第に低下するという問題点があった。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必

ずしも満足なものではないのが現状である。

【0004】

特に、正極として前記リチウム含有複合酸化物を用い、負極として天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池においては、炭素材料の剥離が観察され、現象の程度によっては電気容量やサイクル特性が低下するという問題点があった。この炭素材料の剥離は、電解液中の非水溶媒が充電時に分解する際に、ガスの発生を伴うことにより起こるものであり、炭素材料と電解液との界面における溶媒の電気化学的還元に起因するものと考えられている。

【0005】

例えば、非水溶媒として環状カーボネートが好適に使用されているが、エチレンカーボネート（EC）のような環状カーボネートを用いた場合には、充放電を繰り返す間にECの分解が起こり、電池性能の低下が起こる。中でも融点が低くて誘電率の高いプロピレンカーボネート（PC）は、低温においても高い電気伝導を有しているため非水溶媒として好ましいが、高結晶化した黒鉛負極を用いる場合にはPCの分解が顕著となり、多量のガス発生が起こり、炭素負極材料の剥離や、電池の膨れがあるので、リチウム二次電池用には使用できなかった。

【0006】

本発明は、前記のようなりチウム二次電池用電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に0.1～4重量%の1,3-プロパンスルトンおよび／または1,4-ブタンスルトンと、0.1～4重量%のビニレンカーボネートとを含むことを特徴とする非水電解液に関する。

また、本発明は、リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極、グラファイト

を含む材料からなる負極、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液、およびセパレータを備えたリチウム二次電池において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に 0.1～4 重量%の 1,3-プロパンスルトンおよび/または 1,4-ブタンスルトンと、0.1～4 重量%のビニレンカーボネートとを含むことを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明で使用される非水溶媒は、主成分として環状カーボネートおよび鎖状カーボネートが含有される。

環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) およびブチレンカーボネート (BC) から選ばれる少なくとも 1 種以上であることが好ましい。

【0009】

また、鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC) およびメチルイソプロピルカーボネート (MIPC) から選ばれる少なくとも 1 種以上であることが好ましい。

【0010】

本発明におけるリチウム二次電池用電解液において、前記非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が 5～70 体積%であり、前記鎖状カーボネートの含有量が 30～95 体積%であることが好ましい。

【0011】

本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが挙げられる。これらの電解質は、1 種類で使用するもよく、2 種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常 0.1～3 M、好ましくは 0.5～1.5 M の濃度で溶解されて使用される。

【0012】

本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、1, 3-プロパンスルトン (PS) および/または1, 4-ブタンスルトン (BS) と、ビニレンカーボネート (VC) とを溶解することにより得られる。

【0013】

本発明の電解液は、二次電池の構成部材、特にリチウム二次電池の構成部材として好適に使用される。二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0014】

例えば、正極材料（正極活物質）としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種類以上の金属とリチウムとのリチウム複合酸化物が使用される。このようなリチウム複合酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などが挙げられる。

【0015】

正極は、前記の正極材料をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、 $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0016】

負極（負極活物質）としては、リチウムを吸蔵・放出可能なグラファイトを含む材料、例えば天然黒鉛や人造黒鉛などが使用される。特に、格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が $0.335 \sim 0.340 \text{ nm}$ である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤と混練して負極

合剤として使用される。

【0017】

本発明においては、驚くべきことに、1, 3-プロパンスルトンおよび／または1, 4-ブタンスルトンと、ビニレンカーボネートとを併用することにより、それぞれ単独に使用したときの電池特性を上回る相乗効果が発現することを見出すに至った。これは、電解液中に含有される1, 3-プロパンスルトンおよび／または1, 4-ブタンスルトンと、ビニレンカーボネートとを併用することにより、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化したグラファイト表面に良質な被膜が形成され、電池の正常な反応を損なうことなく、電解液の分解を抑制し、ガス発生による電池内の圧力上昇を抑制する効果を有するものと考えられる。

本発明において、1, 3-プロパンスルトンおよび／または1, 4-ブタンスルトンの含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は、非水溶媒の重量に対して0.1～4重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

また、ビニレンカーボネートの含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は、非水溶媒の重量に対して0.1～4重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0018】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0019】

【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

〔電解液の調製〕

EC-DEC (容量比) = 1/2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらにビニレンカーボネートを電解液に対して 1.5 重量% となるように加え、1, 3-プロパンスルトンを電解液に対して 1.5 重量% となるように加えた。

【0020】

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO_2 (正極活物質) を 80 重量%、アセチレンブラック (導電剤) を 10 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 10 重量% の割合で混合し、これに N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調整した。天然黒鉛 (負極活物質) を 90 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 10 重量% の割合で混合し、これに N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の電解液を注入してコイン電池 (直径 20 mm、厚さ 3.2 mm) を作製した。

このコイン電池を用いて、室温 (20℃) 下、0.8 mA の定電流及び定電圧で、終止電圧 4.2 V まで 6 時間で充電し、次に 0.8 mA の定電流下、終止電圧 2.7 V まで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量は、EC-PC-DEC (1/1/2) を電解液として用いた場合 (比較例 4) と比較してその相対容量として算出し、1.02 であった。50 サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を 100% としたときの放電容量維持率は 95.3% であった。また、電池自体の膨れは観察されず、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0021】

比較例 1

PC-DMC (容量比) = 1 : 2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解した。このときビニレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトンは全く添加しなかった。この電解液を使用して実施例 1 と同様にコ

イン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初回充電時にPCの分解が起こり全く放電できなかった。初回充電後の電池を解体して観察した結果、黒鉛負極に剥離が認められ、電池は膨れていた。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0022】

実施例2～実施例12および比較例2～比較例8

正極、負極、VCの添加量、PSまたはBSの添加量、電解液の種類と容量比表1記載のように代えた以外は実施例1と同様に電池を作製して充放電試験を行った。コイン電池の作製条件および電池特性を表1および表2に示す。

なお、表2中、実施例11および実施例12の「初期放電容量（相対値）」の欄の数値は、比較例8の場合を1.00としたときの値を示す。

また、表2中、実施例12および比較例8の「PS／BS添加量wt％」の欄における「BS：1.5」は1,3-ブロパンスルトン（PS）に代えて、1,4-ブタンスルトン（BS）を1.5wt％添加したことを示す。

【0023】

【表 1】

	正極	負極	V C 添 加量 wt%	P S / B S 添 加量 wt%	電解液組成 (容量比)	初期放 電容量 (相對 值)	5 0 サイ クル放電 容量維持 率%
実施例 1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1.5	1.5	1M LiPF ₆ EC/DEC=1/2	1.02	95.3
実施例 2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1.5	1.5	1M LiPF ₆ EC/MEC=1/2	1.03	94.7
実施例 3	LiCoO ₂	天然 黒鉛	1.5	1.5	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0.97	94.8
比較例 1	LiCoO ₂	天然 黒鉛	0.0	0.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0	—
比較例 2	LiCoO ₂	天然 黒鉛	1.5	0.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0.93	83.2
比較例 3	LiCoO ₂	天然 黒鉛	0.0	1.5	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0.95	82.7
実施例 4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1.5	1.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/10/60	1.02	95.5
実施例 5	LiCoO ₂	天然 黒鉛	0.5	1.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=1/1/2	1.01	93.5
実施例 6	LiCoO ₂	天然 黒鉛	3.0	1.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=1/1/2	0.98	93.8
実施例 7	LiCoO ₂	天然 黒鉛	1.5	0.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=1/1/2	1.00	93.1
実施例 8	LiCoO ₂	天然 黒鉛	1.5	3.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=1/1/2	0.99	93.6
比較例 4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	0.0	0.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/10/60	1.00	81.6
比較例 5	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1.5	0.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/10/60	0.97	83.8
比較例 6	LiCoO ₂	人造 黒鉛	0.0	1.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/10/60	1.00	84.2
比較例 7	LiCoO ₂	人造 黒鉛	10.0	10.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/10/60	0.93	80.6
実施例 9	LiCoO ₂	人造 黒鉛	2.0	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/MEC=30/10/60	1.03	94.1
実施例 10	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1.5	1.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DMC/MIPC=30/10/30/30	1.01	93.4

【0024】

【表 2】

	正極	負極	VC添 加量 wt%	PS/ BS添 加量 wt%	電解液組成 (容量比)	初期放 電容量 (相対 値)	50サイ クル放電 容量維持 率%
実施例 11	LiMn_2O_4	人造 黒鉛	1.5	1.5	1M LiPF_6 EC/PC/DMC/DEC=30/10/30/30	1.05	95.5
実施例 12	LiMn_2O_4	人造 黒鉛	1.5	BS:1.5	1M LiPF_6 EC/PC/DMC/DEC=30/10/30/30	1.05	95.3
比較例 8	LiMn_2O_4	人造 黒鉛	0.0	BS:1.5	1M LiPF_6 EC/PC/DMC/DEC=30/10/30/30	1.00	83.4

【0025】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の電池にも適用される。

【0026】

【発明の効果】

本発明によれば、サイクル特性や電気容量、更には保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量や充電保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に 0.1～4 重量%の 1, 3-プロパンスルトンおよび／または 1, 4-ブタンスルトンと、0.1～4 重量%のビニレンカーボネートとを含む非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第143222号
受付番号	59900486284
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 5月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 5月24日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
氏 名 宇部興産株式会社